

December 20, 2005  
204/04007US

## **Prior Art:**

**for Publication No.: WO 2004/092445**

### **International Search Report:**

#### **DE 197 29 891 A1**

This equipment modifies plastic surfaces. It is novel in that a material flowing at constant speed (the medium), is accelerated onto the plastic surface, to improve adhesion to other materials. Also claimed is the corresponding process.

#### **CH 492 798 A**

Method for the metallisation of a resinous surfaces including a bombardment with hard particles.

#### **US 3 607 352 A**

Sensitizer solutions and sensitizer concentrates for use in forming the sensitizer solutions, utilizable in chemical reduction metal plating. The sensitizer solution comprises an acid aqueous solution containing stannous chloride, HCl, and one or more of an alpha hydroxy dicarboxylic acid and water-soluble, solution-compatible salts thereof, for example tartaric acid, present in effective amount sufficient to inhibit formation of tin oxychloride. The sensitizer solution preferably also contains nickel and/or cobalt ions as an accelerator for the reduction and deposition of the catalytic noble metal during the activating of the surface to be electrolessly plated, and a buffering agent.

#### **GB 656 397 A**

Organic plastic materials (e.g. phenolic &c. resins, acrylic, styrene, vinyl and cellulose plastics, waxes, rubber) are treated prior to metallising (silvering) with an aqueous solution of stannous chloride containing sufficient hydrochloric acid to render and maintain the solution clear during treatment, the preferred solution being:- Stannous chloride-360 gm., Hydrochloric acid (sp. grav. 1.2)-216 cc., Water-4000 cc. The organic material may first be depolished by e.g. abrading or by the use of a chemical depolisher such as acetone, trichlorethylene, nitric acid, ethylene chlorhydrin, or-in the case of cellulose plastics-caustic alkali. Silver may be deposited by reduction of ammoniacal silver nitrate solution, and the silver layer may be subsequently electroplated with any metal to form a layer which, if desired, may be peeled off. The Specification as open to inspection under Sect. 91 comprises also the use of the following pre-treating solutions:-(a) stannous chloride 10-1000 gm., hydrochloric acid (sp. grav. 1.20) 216 ccm., water 4000 ccm., (b) stannous chloride 36 gm., hydrochloric acid (sp. grav. 1.20) 43 ccm., water 4000 ccm. This subject-matter does not appear in the Specification as accepted. Reference has been directed by the Comptroller to Specification 296,459, [Class 82(ii)].



CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Classification internationale: C 23 c 5/00  
G 04 b 19/10  
G 04 b 37/00

Numéro de la demande: 15764/67

Date de dépôt: 10 novembre 1967, 20 h.

Demande publiée le 13 mars 1970

Brevet délivré le 30 juin 1970

Exposé d'invention publié le 14 août 1970

Conforme au mémoire exposé No 15764/67

R

## BREVET PRINCIPAL

Burnand S. A., Lausanne

## Procédé de métallisation de la surface d'une pièce d'horlogerie

Olivier Burnand, Lausanne, est mentionné comme étant l'inventeur

1

La présente invention a pour objet un procédé de métallisation de la surface, d'une pièce d'horlogerie, telle qu'un cadran ou une boîte de montre, par précipitation catalytique d'un métal à partir d'une solution chimique dudit métal.

On connaît des procédés de métallisation, par exemple d'argentage, consistant à projeter simultanément une solution argentique, par exemple du nitrate d'argent et un réactif, sur une surface préalablement nettoyée et revêtue par giclage d'un catalyseur liquide tel que du protochlorure d'étain. Sur la plupart des matières, l'adhérence du dépôt métallique n'est toutefois pas satisfaisante, même si l'on procède préalablement à un sablage de la surface à revêtir. La présente invention a précisément pour but de préparer la surface afin d'obtenir une meilleure adhérence.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on procède, préalablement à tout dépôt, au bombardement d'au moins une partie de la surface par des particules solides plus dures que la matière à métalliser, de manière que lesdites particules pénètrent complètement dans ladite matière et s'y incrustent, de façon à constituer des points d'ancrage, soit directement, soit par les cavités subsistant après leur élimination.

On a déjà proposé de projeter des grains aigus de verre sur un cadran pour obtenir un revêtement par incrustation. Les grains n'ont toutefois aucune fonction d'ancrage.

Les particules peuvent être soit laissées à demeure dans la matière à revêtir et sont choisies, dans ce cas, en fonction de leur affinité au métal de revêtement, ou être éliminées par action mécanico-chimique en vue de ne laisser subsister que les micro-cavités formées par la pénétration des particules dans la matière.

Le dépôt d'argent sur une surface en Téflon (marque déposée) sera décrit ci-après à titre d'exemple.

2

La surface est tout d'abord soumise à un bombardement de pellicules de carbure de silicium dont la granulation varie de 0.25 à 15 microns, mélangées à de l'eau et envoyées sur la surface avec une pression de 15 atmosphères. Les particules pénètrent complètement dans la matière en formant des cavités dont l'ouverture est de section inférieure à la section des cavités. Ces particules sont destinées à rester à demeure dans la matière et à constituer des points d'ancrage pour le dépôt d'argent.

Ce procédé de bombardement remplace l'attaque de la surface effectuée jusqu'ici au moyen d'une solution de naphthalène de soude ou par un complexe de soude et d'ammoniaque, solutions dangereuses pour l'utilisateur.

Le sablage effectué peut être suivi éventuellement d'une activation par jet chimique d'un produit adéquat, notamment une crème de tartre.

La suite des opérations est connue en soi et ne sera rappelée ici que très brièvement. On soumet tout d'abord la surface à un jet d'eau déminéralisée, puis à un jet d'eau distillée, puis à un jet de protochlorure d'étain, agissant comme catalyseur, puis l'on procède à un lavage intermédiaire à l'eau distillée, puis l'on projette la solution argentique, et enfin après dépôt de l'argent, on lave la surface par un jet d'eau déminéralisée. La réaction chimique entraînant le dépôt d'argent et amorcée par le protochlorure d'étain, s'effectue par la projection dans l'air d'une solution de nitrate d'argent (20 grammes) dans de l'eau (400 milligrammes) additionnée d'hydroxyde de potasse (10 grammes), et d'une solution dans l'eau de sucre de canne et d'acide nitrique, à raison de quatre parts de solution de nitrate d'argent et d'une part de solution de sucre de canne et d'acide nitrique.

Les particules de carbure de silicium emprisonnées dans la matière présentent une bonne affinité chimique pour l'argent qui se trouve ainsi ancré dans la matière par ces particules. L'ancrage est en outre assuré par la

pénétration de l'argent dans l'ouverture de la micro-cavité qui s'évase vers l'intérieur de la cavité.

En utilisant un masque, il est possible d'obtenir des zones d'ancrage parfaitement délimitées.

Dans d'autres cas, il peut être avantageux d'éliminer par une action mécanico-chimique les particules ayant pénétré dans la matière à métalliser, en vue de ne laisser subsister que les micro-cavités. C'est le cas par exemple lorsque l'on veut métalliser un phénol armé ou une résine époxy. Dans ce cas, les particules peuvent être en matières très diverses, par exemple du sable ou de la grenaille métallique. L'élimination des particules peut se faire par exemple par giclage sous pression au moyen d'une solution chimique sursaturée, le cristal agissant mécaniquement en tant que projectile tandis que la solution chimique ronge et détruit la particule. La catalyse peut en outre se trouver facilitée par le pH de la cavité.

Le dépôt d'argent n'a été bien entendu cité qu'à titre d'exemple, toute autre solution métallique par exemple, cuivreuse, pouvant être déposée de la même manière.

Le bombardement de particules peut se faire soit en milieu gazeux ou liquide.

Le procédé décrit trouve une application intéressante dans la fabrication de cadrans de montres, notamment de cadrans en matière plastique métallisée, ainsi que dans la métallisation de toute autre pièce d'horlogerie. Il convient en outre de préciser que la matière à métalliser peut être quelconque, notamment métallique ou synthétique.

#### REVENDEICATION

Procédé de métallisation de la surface d'une pièce d'horlogerie, par précipitation catalytique d'un métal à

partir d'une solution chimique dudit métal, caractérisé en ce que l'on procède, préalablement à tout dépôt, au bombardement d'au moins une partie de la surface par des particules solides plus dures que la matière à métalliser, de manière que lesdites particules pénètrent complètement dans ladite matière et s'y incrustent, de façon à constituer des points d'ancrage, soit directement, soit par les cavités subsistant après leur élimination.

#### SOUS-REVENDEICATIONS

1. Procédé selon la revendication, caractérisé par le fait que l'on élimine les particules par giclage de la surface d'une solution chimique sursaturée.

2. Procédé selon la revendication, caractérisé par le fait que les particules sont métalliques.

3. Procédé selon la revendication, caractérisé par le fait que les particules sont constituées par du sable.

4. Procédé selon la revendication, caractérisé par le fait que les particules sont projetées avec une vitesse telle qu'elles pénètrent en dessous de la surface à métalliser

5. Procédé selon la revendication ou l'une des sous-revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le bombardement de la surface est effectué à travers un masque en vue d'obtenir une métallisation en des zones déterminées.

Burnand S. A.

Ecrits et images opposés en cours d'examen

Exposés d'invention suisses N<sup>os</sup> 322742, 346168